

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-107705

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 C 7/38

識別記号

庁内整理番号

7915-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全15頁)

(21)出願番号 特願平3-296544

(22)出願日 平成3年(1991)10月17日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 池淵 悟

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
会社内

(72)発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
会社内

(72)発明者 金子 豊

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
会社内

(74)代理人 弁理士 中島 幹雄

(54)【発明の名称】 新規な写真用カプラー

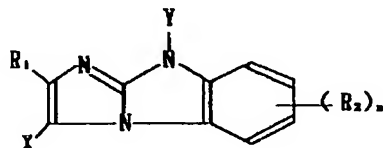
(57)【要約】

【目的】 熱、温度及び光に対し色相の変化を起こさない新規な写真用カプラーの提供

【構成】 一般式〔I〕で示される写真用カプラーであり、式中のR₁、R₂、Yは、水素原子、置換基を表し、nは0~4の整数を表す。Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱する置換基を表す。

【化1】

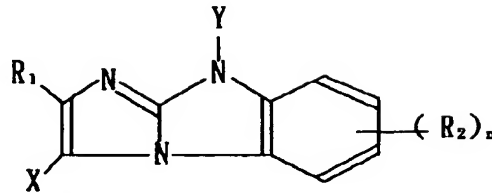
一般式〔I〕



closed

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔I〕で表される写真用カブラ * 【化1】
一般式〔I〕



〔式中、R₁、R₂ およびYは水素原子または置換基を表し、nは0～4の整数を表し、Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料の素材として用いられる新規なカブラーに関し、詳しくは、熱・湿気および光に対する堅牢性の優れた色素画像を形成できる新規な写真用カブラーに関するものである。

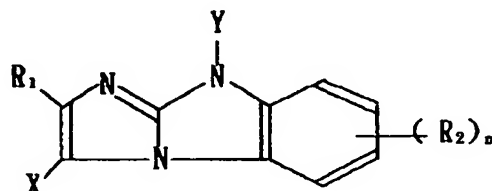
【0002】

【発明の背景】一般に、カラー写真を製造する場合には、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に露光を与えた後、これを発色現像処理すると、その露光領域において、酸化された芳香族第一級アミン発色現像主薬と色素形成カブラーとが反応して色素が生成し、色画像が形成されるが、このような写真方法においては減色法による色再現法が使用され、それによってイエロー、マゼンタおよびシアンの各色画像が形成される。

【0003】従来、上記のイエロー色画像を形成させるために用いられる写真用カブラーとしては、例えばアシルアセトアニリド系カブラーがあり、また、マゼンタ色画像形成用のカブラーとしては、例えばピラゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾールまたはインダゾロン系カブラーが知られており、さらにシアン色画像形成用のカブラーとしては、例えばフェノールまたはナフトール系カブラーが一般的に用いられており、これらのカブラーから得られる色素画像は、長時間光に曝されても、また高温、高湿下に保存されても変褪色しないことが望まれている。

【0004】しかしながら、シアン色素を形成するためのカブラーとして、これまでに研究、実用化が進められてきた上記フェノール系カブラーおよびナフトール系カ

一般式〔I〕



10 ※カブラーは、形成されたシアン色素画像の分光吸収特性、耐熱性および耐湿性等の点で今一つ不十分であり、したがってこれの改良をめざして、カブラー中の置換基の選択、探究をはじめとして、従来種々の提案がなされているが、これらの特性に関するすべての要求を満足するようなカブラーは未だ発見されていない。

【0005】一方、マゼンタ色画像形成カブラーとして従来広く実用に供され、また研究されてきた5-ピラゾロン系カブラーから形成される色素は、熱および光に対する堅牢性については優れているものの、黄色成分に色濁りの原因となる不要吸収を有するので、これを解決するために、ピラゾロベンズイミダゾール、インダゾロン、ピラゾロトリアゾール、イミダゾピラゾール、ピラゾロピラゾール、ピラゾロテトラゾール系等のカブラーが提案され、事実これらのカブラーは色再現性の点からみると好ましいものであるけれども、そのカブラーから形成される色素は光に対する堅牢性が著しく低く、変褪色を起こし易いという問題がある。そこで本発明者等は、このような状況に鑑みてさらに研究を進めた結果、熱・湿気および光に対して色相変化を起こさない色素画像を形成できる写真用カブラーを見出した。

【0006】

【発明の目的】したがって、本発明の第一の目的は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の素材として用いられる新規な写真用カブラーを提供することにある、そして本発明の第二の目的は、熱・湿気および光に起因する色相の変化を起こさない色画像を形成できるカラー写真用カブラーを提供することにある。

【0007】

【発明の構成】上記目的は下記一般式〔I〕で表される写真用カブラーによって達成された。

【0008】

【化2】

【0009】〔式中、 R_1 , R_2 および Y は水素原子または置換基を表し、 n は0～4の整数を表し、 X は水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。〕

以下、本発明をより具体的に説明する。

【0010】一般式〔I〕において、 R_1 および R_2 の表す置換基としては、特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、カルボキシ、ヒドロキシ、メルカプト、ニトロ、スルホ等の各基、ならびにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基等も挙げられる。

【0011】以下、 R_1 および R_2 で表される各基において、アルキル基としては、炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。アリール基としては、フェニル基が好ましい。アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

【0012】スルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記 R_1 および R_2 で表されるアルキル基、アリール基が挙げられる。アルケニル基としては炭素数2～32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

【0013】シクロアルケニル基としては、炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。スルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；

【0014】ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；

【0015】スルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等；アシルオキ

シ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；スルホニルオキシ基としては、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等；カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；

【0016】ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；複素環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾリル基等；

【0017】複素環オキシ基としては5～7員の複素環を有するものが好ましく、例えば3, 4, 5, 6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；複素環チオ基としては、5～7員の複素環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジリルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ基等；

【0018】シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；

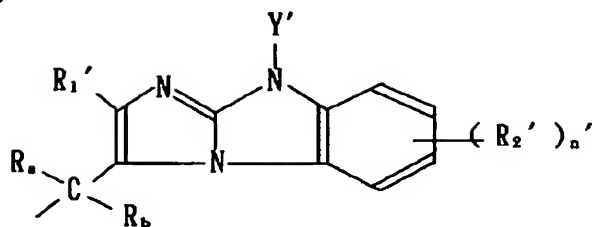
【0019】スピロ化合物残基としてはスピロ〔3, 3〕ヘプタン-1-イル等；有橋炭化水素化合物残基としてはビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-1-イル、トリシクロ〔3, 3, 1, 1³⁷〕デカン-1-イル、7, 7-ジメチル-ビシクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-1-イル等がそれぞれ挙げられる。

【0020】上記の基は、更に長鎖炭化水素基やポリマー残基などの耐拡散性基等の置換基を有していてもよい。一般式〔I〕において、 n は0～4の整数を表し、 n が2以上のとき R_2 は同じであっても異なってもよい。

【0021】 X の表す発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基としては、例えばハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、弗素原子等）及びアルキレン、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、複素環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、 N 原子で結合した含窒素複素環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、

【0022】

【化3】



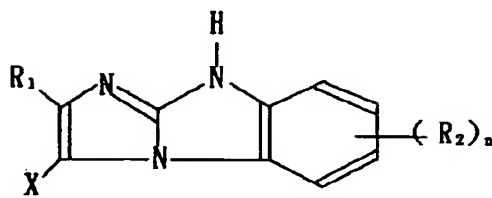
【0023】(R₁' および R₂' は前記 R₁ および R₂ と同義であり Y' および n' は前記 Y および n と同義であり、R_a および R_b は水素原子、アリール基、アルキル基又は複素環基を表す。) 等の各基が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子である。

【0024】Y は水素原子または置換基を表すが、置換基として好ましいものは、例えば現像主薬酸化物と反応した後に離脱するもので、例えば Y が表す置換基は、特開昭61-228444号等に記載されているような、*
一般式〔I I〕

* アルカリ条件下で、離脱しうる基や、特開昭56-133734号公報等に記載されているような現像主薬酸化物との反応により、カップリング・オフする置換基等が挙げられるが、好ましくは Y は水素原子である。従って、一般式〔I〕で表される本発明の化合物の中でも、特に好ましくは、一般式〔I I〕で表される。

【0025】

【化4】



【0026】〔式中、R₁、R₂、n および X は各々一般式〔I〕における R₁、R₂、n および X と同義である。〕

次に本発明の代表的化合物例を以下に示すが、本発明は※

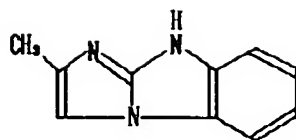
※これらに限定されるものではない。

【0027】

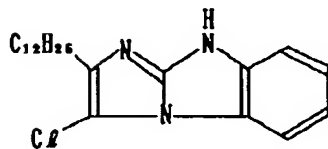
【化5】

7
(1)

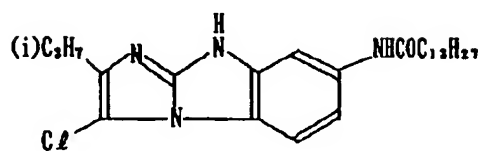
8



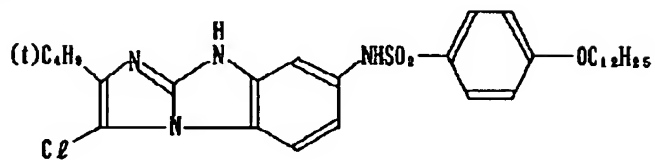
(2)



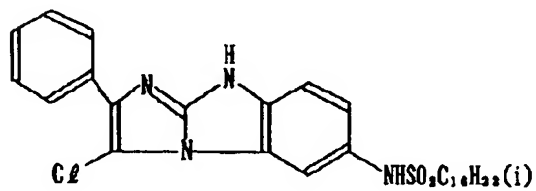
(3)



(4)



(5)



【0028】

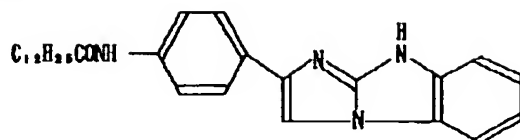
* * 【化6】

(6)

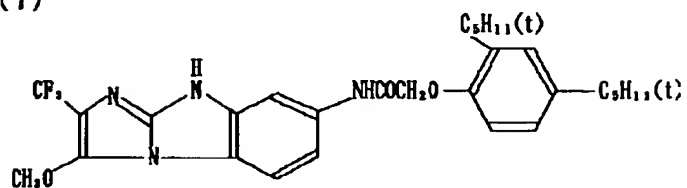
特開平5-107705

9
(6)

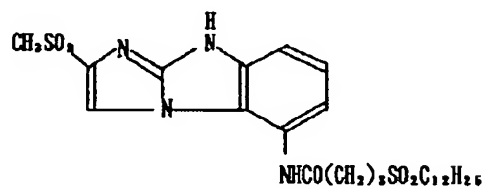
10



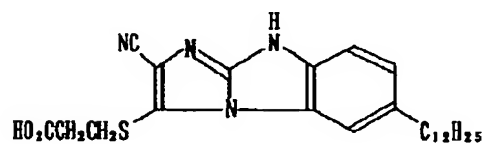
(7)



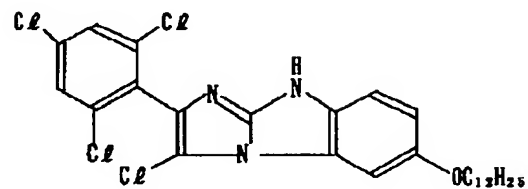
(8)



(9)



(10)

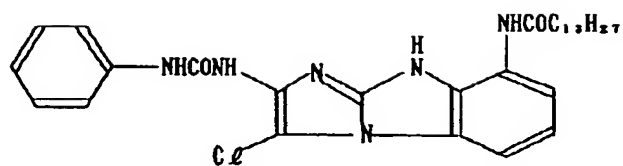


【0029】

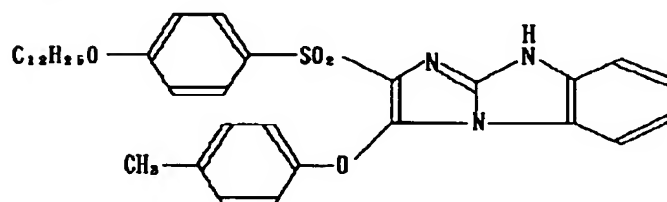
* * 【化7】

11
(11)

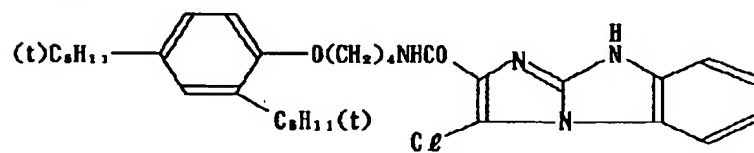
12



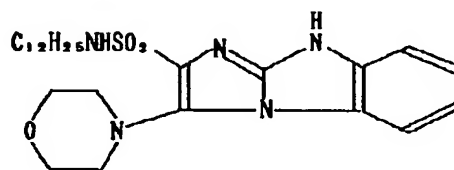
(12)



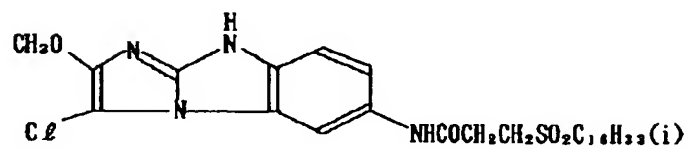
(13)



(14)



(15)

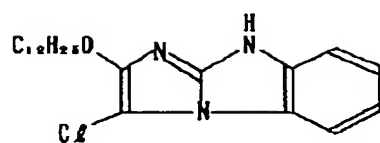


(8)

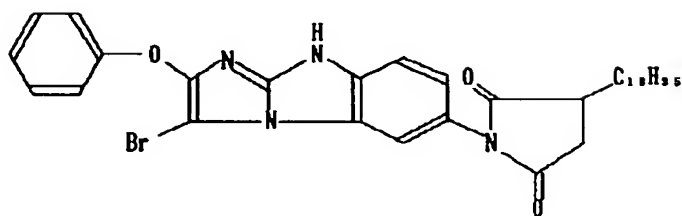
特開平5-107705

13
(16)

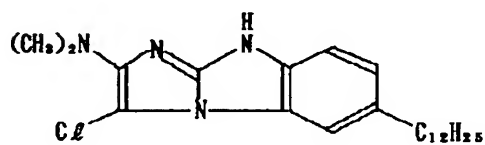
14



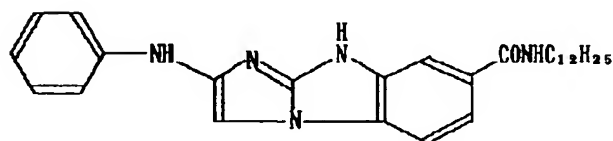
(17)



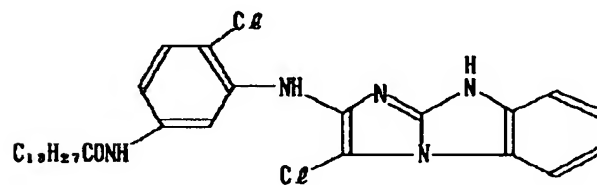
(18)



(19)



(20)

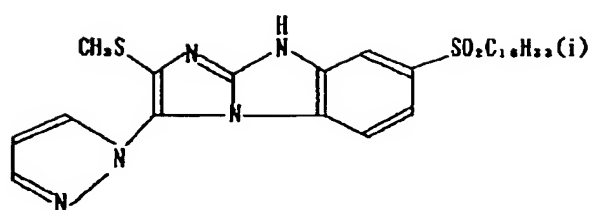


【0031】

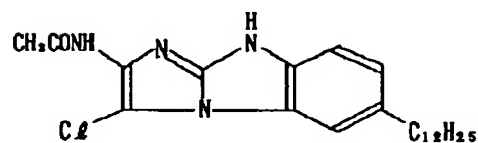
* * 【化9】

15
(21)

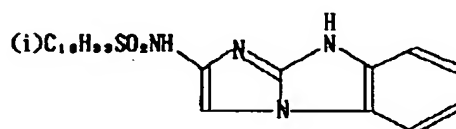
16



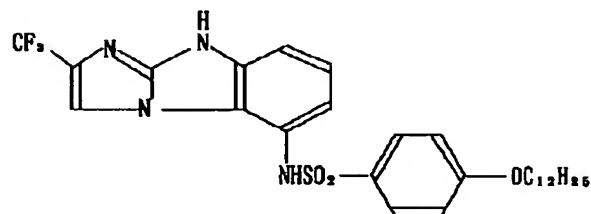
(22)



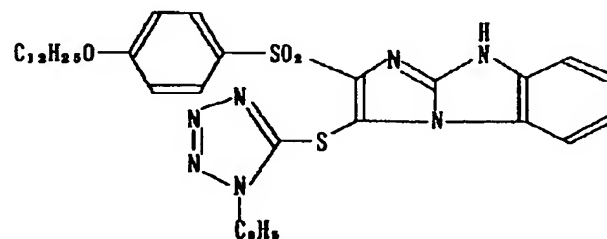
(23)



(24)



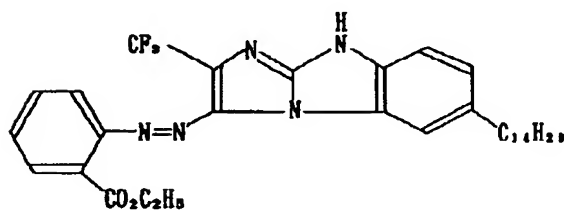
(25)



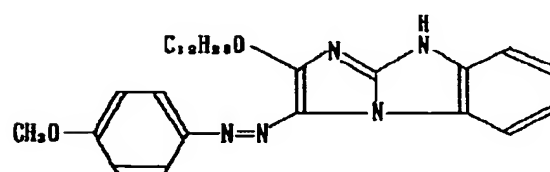
【0032】

* * 【化10】

(26)



(27)



【0033】前記の本発明のカブラーは、例えばキミー※50※ア・ゲテロチクリチェスキー・ソェディネニー (K h i

m. Geterotskikl. Soedin) 1990年第11巻、第1517頁～第1523頁に記載されている化合物を含み、かつ、これに記載されている合成法に準じて合成することができる。なお、上記引用文献には、該文献に記載された化合物が、カラー写真用カプラーとして有用であることは全く記載されていない。 *

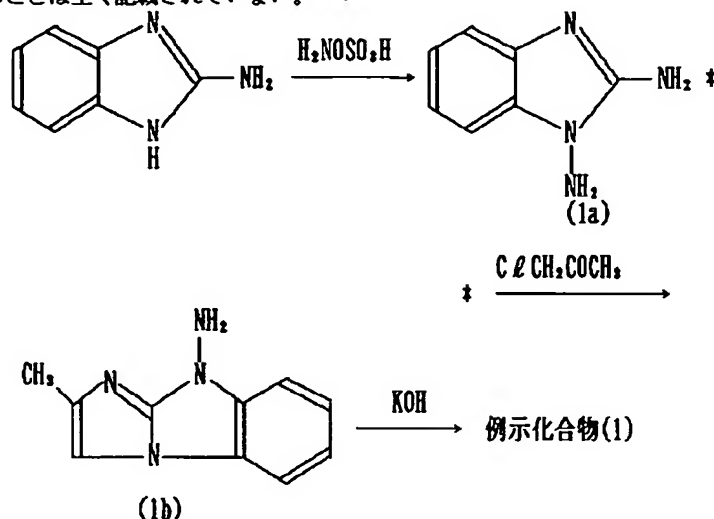
*〔合成例〕

例示化合物(1)の合成

例示化合物(1)は以下のスキームに従って合成した。

【0034】

【化11】



【0035】〔1〕中間体(1a)の合成

2-アミノビンツイミダゾール13.3g(0.1mol)と85%水酸化カリウム19.7g(0.3mol)を水200ミリリットルに溶解し、ヒドロキシルアミン-O-スルホン酸12.4g(0.11mol)を加える。その後室温で1時間反応させ、生成した結晶をろ取し、さらにエタノールで再結晶すると中間体(1a)が7.4g(収率50%)得られる。

【0036】〔2〕中間体(1b)の合成

中間体(1a)29.6g(0.2mol)とクロロアセトン9.25g(0.1mol)をクロロホルム90ミリリットルに分散し、加温還流下3時間反応させる。反応終了後、水洗し、有機層を抽出し溶媒を減圧留去する。その後、得られた残渣をエタノールで再結晶すると中間体(1b)が12.1g(収率65%)得られる。

〔3〕例示化合物(1)の合成

中間体(1b)18.6g(0.1mol)をジメチルスルホキシド90ミリリットルに溶解し、85%水酸化カリウム13.1g(0.2mol)を加え、80℃にて2時間反応させる。反応終了後、反応液を水1リットルに注ぎ、希塩酸で中和し、析出した結晶をろ取する。その後さらにアセトニトリルで再結晶すると目的とする例示化合物(1)が13.3g(収率78%)得られる。なお、構造は¹H-NMR, IR, MASSにより確認した。

【0037】本発明のカプラーは通常ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-3} モル～1モル、好ましくは 1×10^{-2} モル～ 8×10^{-1} モルの範囲で用いることができる。 ※50

※また本発明のカプラーは他の種類のカプラーと併用することもできる。本発明のカプラーには、通常の色素形成カプラーにおいて用いられる方法および技術が、同様に適用される。

【0038】本発明のカプラーには、いかなる発色法によるカラー写真形成用素材としても用いることができるが、具体的には、外式発色法および内式発色法が挙げられる。外式発色法として用いられる場合、本発明のカプラーはアルカリ水溶液あるいは有機溶媒(例えばアルコールなど)に溶解して、現像処理液中に添加し使用することができる。

【0039】本発明のカプラーを内式発色法によるカラー写真形成用素材として用いる場合、本発明のカプラーは写真感光材料中に含有させて使用する。典型的には、本発明のカプラーをハロゲン化銀乳剤に配合し、この乳剤を支持体上に塗布してカラー感光材料を形成する方法が好ましく用いられる。本発明のカプラーは、例えばカラーのネガ及びポジフィルム並びにカラー印画紙などのカラー写真感光材料に用いられる。

【0040】このカラー印画紙を初めとする本発明のカプラーを用いた感光材料は、単色用のものでも多色用のものでもよい。多色用感光材料では、本発明のカプラーはいかなる層に含有させてもよいが、通常は緑色感光性ハロゲン化銀乳剤層または／および赤色感光性ハロゲン化銀乳剤層に含有させる。多色用感光材料はスペクトルの3原色領域のそれぞれに感光性を有する色素画像形成構成単位を有する。

【0041】各構成単位は、スペクトルのある一定領域

に対して感光性を有する単層または多層乳剤層から成ることができる。画像形成構成単位の層を含めて感光材料の構成層は、当業界で知られているように種々の順序で配列することができる。

【0042】典型的な多色用感光材料は、少なくとも1つのシアンカプラーを含有する少なくとも1つの赤感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるシアン色素画像形成構成単位、少なくとも1つのマゼンタカプラーを含有する少なくとも1つの緑感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるマゼンタ色素画像形成構成単位（シアンカプラーまたは/およびマゼンタカプラーの少なくとも1つは本発明のカプラーである）、少なくとも1つのイエローカプラーを含有する少なくとも1つの青感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるイエロー色素画像形成構成単位を支持体上に担持させたものからなる。

【0043】感光材料は、追加の層たとえばフィルター層、中間層、保護層、下塗り層等を有することができる。本発明のカプラーを乳剤に含有せしめるには、従来公知の方法に従えばよい。例えばトリクレジルフォスフェート、ジブチルフタレート等の沸点が175℃以上の高沸点有機溶媒または酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル等の低沸点溶媒のそれぞれ単独にまたは必要に応じてそれらの混合液に本発明のカプラーを単独でまたは併用して溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次に高速度回転ミキサーまたはコロイドミルで乳化した後、ハロゲン化銀に添加して本発明に使用するハロゲン化銀乳剤を調製することができる。

【0044】本発明のカプラーを用いた感光材料に好ましく用いられるハロゲン化銀組成としては、塩化銀、塩臭化銀または塩沃臭化銀がある。また更に、塩化銀と臭化銀の混合物等の組み合わせ混合物であってもよい。即ち、ハロゲン化銀乳剤がカラー用印画紙に用いられる場合には、特に速い現像性が求められるので、ハロゲン化銀のハロゲン組成として塩素原子を含むことが好ましく、少なくとも1%の塩化銀を含有する臭塩化銀、塩臭化銀又は塩沃臭化銀であることが特に好ましい。

【0045】ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感される。また、所望の波長域に光学的に増感できる。ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止、及び/又は写真性能を安定に保つことを目的として写真業界においてカブリ防止剤または安定剤として知られている化合物を加えることができる。

【0046】本発明のカプラーを用いたカラー感光材料には、通常感光材料に用いられる色カブリ防止剤、色素*

(現像処理工程)

発色現像
漂白定着
安定化処理/または水洗処理

*画像安定化剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、マット剤、界面活性剤等を用いることができる。これらについては、例えばリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 第176巻、第22頁〜第31頁(1978年12月)の記載を参考にすることができる。

【0047】本発明のカプラーを用いたカラー写真感光材料は、当業界公知の発色現像処理を行うことにより画像を形成することができる。本発明に係るカプラーを用いたカラー写真感光材料は、親水性コロイド層中に発色現像主薬を発色現像主薬そのものとして、あるいはそのプレカーサーとして含有し、アルカリ性の活性化浴により処理することもできる。

【0048】本発明のカプラーを用いたカラー写真感光材料は、発色現像後、漂白処理、定着処理を施される。漂白処理は定着処理と同時に進めてもよい。定着処理の後には、通常は水洗処理が行われる。また水洗処理の代替えとして安定化処理を行ってもよいし、両者を併用してもよい。

【0049】

【実施例】次に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に下記の各層を支持体側より順次塗設し、赤色感光性カラー感光材料試料1を作製した。尚、化合物の添加量は特に断りのない限り1m²当たりを示す(ハロゲン化銀は銀換算値)。

【0050】第1層: 乳剤層

ゼラチン1.2g、赤感性塩臭化銀乳剤(塩化銀96モル%含有)0.30gおよびジオクチルホスフェート1.35gに溶解した比較シアンカプラー-a 9.1×10⁻⁴モルからなる赤感性乳剤層。

【0051】第2層: 保護層

ゼラチン0.50gを含む保護層。尚、硬膜剤として2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩をゼラチン1g当たり0.017gになるよう添加した。次に、試料1において比較カプラー-aを表1に示すカプラー(添加量は比較カプラー-aと同モル量)に代えた以外は、全く同様にして、本発明の試料2〜8を作製した。上記で得た試料1〜8は、それぞれ常法にしたがってウェッジ露光を与えた後、次の工程で現像処理を行った。

【0052】

38℃	3分30秒
38℃	1分30秒
25℃〜30℃	3分

21

乾燥

22

75℃～80℃

2分

各処理工程において使用した処理液組成は、下記の如く * 【0053】
である。

(発色現像液)

ベンジルアルコール	15ミリリットル
エチレングリコール	15ミリリットル
亜硫酸カリウム	2.0g
臭化カリウム	0.7g
塩化ナトリウム	0.2g
炭酸カリウム	30.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.0g
ポリリン酸 (TPPS)	2.5g
3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)) アニリン硫酸塩	5.5g
蛍光増白剤 (4,4'-ジアミノスチルベンジルスルホン誘導体)	1.0g
水酸化カリウム	2.0g

水を加えて全量を1リットルとし、pH10.20に調 ※ 【0054】
整する。

(漂白定着液)

エチレンジアミン四酢酸第2鉄アンモニウム2水塩	60g
エチレンジアミン四酢酸	3g
チオ硫酸アンモニウム (70%溶液)	100ミリリットル
亜硫酸アンモニウム (40%溶液)	27.5ミリリットル

炭酸カリウムまたは水酢酸でpH7.1に調製し、水を ★ 【0055】
加えて全量を1リットルとする。

(安定化液)

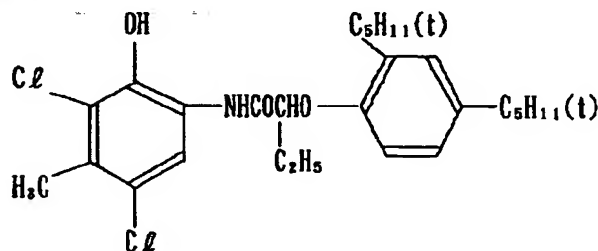
5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	1.0g
エチレングリコール	10g

水を加えて1リットルとする。

☆の耐熱・耐湿性を調べた。結果を表1に示す。但し色素

【0056】上記で処理された試料1～8について、濃 30 画像の耐熱性、耐湿性は初濃度1.0に対する耐熱・耐
度計 (コニカ株式会社製KD-7R型) を用いて濃度を 湿試験後の色素残留パーセントで表す。
測定し、更に、上記各処理済試料を高温・高湿 (60
℃、80%RH) 雰囲気下に14日間放置し、色素画像☆ 【0057】
【化12】

比較カブラー a



【0058】

表-1

試料No.	使用カブラー	色素残存率 (%)
1 比較	比較 a	58
2 本発明	例示 6	87
3 本発明	例示 8	88
4 本発明	例示 10	89

23		24
5本発明	例示 11	90
6本発明	例示 12	88
7本発明	例示 13	88
8本発明	例示 14	85

【0059】表1の結果から明らかなように、本発明のカプラーを用いた試料は、比較カプラーを用いた試料に比べて、いずれも色素残存率が高く、高熱・高湿に置かれても褪色が起こり難いことがわかる。

【0060】実施例2

実施例1の試料における赤感性塩臭化銀乳剤（塩化銀96モル%含有）0.30gに代えて緑感性塩臭化銀乳剤（臭化銀85モル%含有）0.35を使用し、比較シアソカプラーa9.1×10⁻⁴モルに代えて本発明のマゼンタカプラー（3）、（15）および（19）を、それぞれ5.1×10⁻⁴モル使用した以外は実施例1と同様にして試料9、10および11を作製し、実施例1と同様の露光および現像処理を行なった。

【0061】上記各処理済試料について、実施例1と同様にして耐熱・耐湿性を調べた。また、各試料をキセノンフェードメーターで3日間照射した後、濃度を測定し初濃度1.0に対する耐光試験後の色素残存率から色素画像の耐光性を調べた。その結果、得られたマゼンタ色素画像は熱および湿度に極めて強く、更に光に対しても*

*比較的堅牢であり、本発明の効果を有することが判った。

【0062】実施例3

トリアセチルセルロースフィルム上に、下記の各層を支持体側より順次塗設し、表-2に示すカプラーを含有する赤感性カラー反転写真感光材料12~16を作製した。

第1層：乳剤層

ゼラチン1.4g、赤感性塩臭化銀乳剤（塩化銀96モル%含有）0.5gおよびジブチルフタレート1.5gに溶解した表-2に示すカプラー9.1×10⁻⁴モルからなる赤感性乳剤層。

【0063】第2層：保護層

ゼラチン0.5gを含む保護層、尚、硬膜剤として2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩をゼラチン1g当り、0.017gになるよう添加した。

【0064】

（反転処理工程）

工程	処理温度	処理時間
第1現像	38℃	3分
水 洗	38℃	2分
反 転	38℃	2分
発色現像	38℃	6分
調 整	38℃	2分
漂 白	38℃	6分
定 着	38℃	4分
水 洗	38℃	4分
安 定	38℃	1分
乾 燥	常温	

処理液の組成は下記の如くである。

※ ※【0065】

〔第1現像液〕

テトラボリ燐酸ナトリウム	2g
亜硫酸ナトリウム	20g
ハイドキノン・モノスルホネート	30g
炭酸ナトリウム（1水塩）	30g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン	2g
臭化カリウム	2.5g
チオシアン酸カリウム	1.2g
沃化カリウム（0.1%溶液）	2ミリリットル
水を加えて	1000ミリリットル

【0066】

〔反転液〕

ニトリロトリメチレンホスホン酸・6ナトリウム塩	3g
-------------------------	----

【0067】	25	26
	塩化第1錫(2水塩)	1g
	p-アミノフェノール	0.1g
	水酸化ナトリウム	5g
	氷酢酸	15ミリリットル
	水を加えて	1000ミリリットル
【0068】	〔発色現像液〕	
	テトラボリリン酸ナトリウム	2g
	亜硫酸ナトリウム	7g
	第3リン酸ナトリウム(12水塩)	36g
	臭化カリウム	1g
	沃化カリウム(0.1%溶液)	90ミリリットル
	水酸化ナトリウム	3g
	シトラジン酸	1.5g
	N-メチル-N-β-メタンスルホンアミドエチル-3- メチル-4-アミノアニリン・硫酸塩	11g
	エチレンジアミン	3g
	水を加えて	1000ミリリットル
【0069】	〔調整液〕	
	亜硫酸ナトリウム	12g
	エチレンジアミン四酢酸ナトリウム(2水塩)	8g
	チオグリセリン	0.4ミリリットル
	氷酢酸	3ミリリットル
	水を加えて	1000ミリリットル
【0070】	〔漂白液〕	
	エチレンジアミン四酢酸ナトリウム(2水塩)	2g
	エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム(2水塩)	120g
	臭化カリウム	100g
	水を加えて	1000ミリリットル
【0071】	〔定着液〕	
	チオ硫酸アンモニウム	80g
	亜硫酸ナトリウム	5g
	重亜硫酸ナトリウム	5g
	水を加えて	1000ミリリットル
【0072】	〔安定液〕	
	ホルマリン(37重量%)	5ミリリットル
	コニダックス(コニカ株式会社製)	5ミリリットル
	水を加えて	1000ミリリットル

上記で処理された各試料について、実施例1と同様に色素画像の耐熱・耐湿性を調べた。その結果を表2に示す。ただし、本実施例においては、前記KD-7R型濃*

* 度計を用いて透過濃度を測定した。

表2

試料No.	使用カプラー	色素残存率(%)
12 比較	比較 a	60
13 本発明	例示 (5)	85
14 本発明	例示 (7)	84

15 本発明

例示 (9)

84

16 本発明

例示 (24)

85

【0073】表2の結果から明らかなように、本発明のカプラーを用いた試料は、比較カプラーを用いた試料に比べて、いずれも色素残存率が高く、耐熱・耐湿性に優れていることがわかる。

【0074】実施例4

実施例3の試料12における赤感性塩臭化銀乳剤（塩化銀96モル%含有）0.5gに代えて緑感性塩臭化銀乳剤（臭化銀85モル%含有）0.58gを使用し比較シアンカプラーa 9.1×10^{-4} モルに代えて本発明のマゼンタカプラー（4）および（21）を、それぞれ 5.1×10^{-4} モル使用した以外は実施例3と同様にして試*

* 料17および試料18を作製し、実施例3と同様の露光および現像処理を行なった。

【0075】処理済試料について、実施例2と同様に耐熱・耐湿性および耐光性を調べたところ、得られたマゼンタ色素画像は熱・湿度および光に対して堅牢であり、本発明の効果を有することがわかった。

【0076】

【発明の効果】本発明のカプラーから形成されたシアンまたはマゼンタ色素画像は、熱、湿度および光に対して堅牢であり、カラー写真感光材料に有用であった。